

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

19.3.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2003年 3月20日

出 願 番 号  
Application Number:

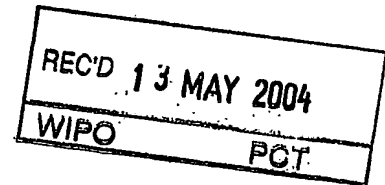
特願2003-078412

[ST. 10/C]:

[JP 2003-078412]

出 願 人  
Applicant(s):

日本碍子株式会社

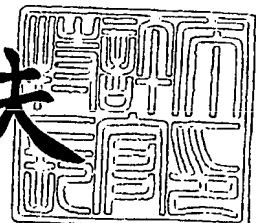


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月22日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 WP04279

【提出日】 平成15年 3月20日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B01J 35/04  
B01D 46/00 302

【発明の名称】 多孔質材料及びその製造方法、並びにハニカム構造体

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 川崎 真司

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 井上 勝弘

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 森本 健司

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088616

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 一平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009689

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001231

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質材料及びその製造方法、並びにハニカム構造体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 骨材としての炭化珪素粒子が、窒化珪素を結合材として、前記炭化珪素粒子相互間に細孔を保持した状態で結合してなる多孔質材料であって、

前記細孔内の前記窒化珪素表面に柱状体（窒化珪素ウイスキー）が不可避免的に存在するとしても、太さが  $2\mu\text{m}$  より大きく且つアスペクト比が 10 より小さい柱状体の数が、太さが  $2\mu\text{m}$  以下またはアスペクト比が 10 以上である柱状体の数よりも多いことを特徴とする多孔質材料。

【請求項 2】 骨材としての炭化珪素粒子が、窒化珪素を結合材として、前記炭化珪素粒子相互間に細孔を保持した状態で結合してなる多孔質材料であって、

前記細孔の比表面積が  $1\text{m}^2/\text{g}$  以下であることを特徴とする多孔質材料。

【請求項 3】 前記細孔の開気孔率が 40～75% である請求項 1 又は 2 に記載の多孔質材料。

【請求項 4】 前記細孔の平均細孔径が 5～50  $\mu\text{m}$  である請求項 1～3 のいずれかに記載の多孔質材料。

【請求項 5】 耐熱温度が 1200℃ 以上である請求項 1～4 のいずれかに記載の多孔質材料。

【請求項 6】 ガス透過係数が  $1\mu\text{m}^2$  以上である請求項 1～5 のいずれかに記載の多孔質材料。

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれかに記載の多孔質材料の製造方法であって、少なくとも珪素、炭化珪素及び造孔剤を混合し、酸素分圧が 10 Pa 以下となるような、不活性ガス雰囲気下又は減圧雰囲気下、1400～1500℃ で焼成して珪素－炭化珪素多孔体を作製し、得られた前記珪素－炭化珪素多孔体を窒素雰囲気下で 1200～1800℃ で窒化及び焼成することを特徴とする多孔質材料の製造方法。

【請求項 8】 前記珪素－炭化珪素多孔体を作製した後、室温まで降温することなく 1200℃ 以上の温度を維持しながら窒素雰囲気へ切り換えて、前記窒化珪素－炭化珪素多孔体を前記窒素雰囲気下で 1200～1800℃ で窒化及び焼成

する請求項 7 に記載の多孔質材料の製造方法。

【請求項 9】 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の多孔質材料から構成されたハニカム構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、多孔質材料及びその製造方法、並びにハニカム構造体に関する。さらに詳しくは、耐熱性及び流体の透過性に優れた多孔質材料及びその製造方法、並びにその多孔質材料を使用して形成されるハニカム構造体に関する。

【0002】

【従来の技術】 排ガス中の微粒子、特に、ディーゼル微粒子の捕集フィルタ（以下、「DPF」という）、又は、内燃機関、ボイラー、化学反応機器及び燃料電池用改質器等の触媒作用を利用する触媒用担体等にハニカム構造体が用いられている。そして、例えば、上記DPFのように、高温、腐食性ガス雰囲気下において使用される捕集フィルタとしては、セラミックからなる多孔質ハニカム構造体が好適に用いられている。この様な高温、腐食性ガス雰囲気下で使用されるハニカム構造体の材料として、耐熱性、化学的安定性に優れた、珪素を結合材として炭化珪素を結合させた珪素-炭化珪素多孔体が、気孔率、気孔径といった組織制御の容易さの観点から好適に用いられている。一方、窒化珪素は、高温耐熱性が高く低熱膨張率を有することから耐熱衝撃性の観点から好ましい材料である。そこで、珪素の代わりに窒化珪素を結合材として、炭化珪素を結合させた窒化珪素-炭化珪素多孔体を使用することで耐熱性を向上させたものが提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。しかし、従来の方法では、多孔体に形成される細孔内に窒化珪素ウィスカーが形成され、多孔体のガス透過性が低下するという問題があった。

【0003】

【特許文献 1】

特開平 4-94736 号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、耐熱性及びガス透過性に優れた多孔質材料及びその製造方法、並びにハニカム構造体を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明によって以下のハニカム構造体が提供される。

【0006】

[1] 骨材としての炭化珪素粒子が、窒化珪素を結合材として、前記炭化珪素粒子相互間に細孔を保持した状態で結合してなる多孔質材料であって、前記細孔内の前記窒化珪素表面に柱状体（窒化珪素ウイスキー）が不可避免的に存在するとしても、太さが $2\mu\text{m}$ より大きく且つアスペクト比が10より小さい柱状体の数が、太さが $2\mu\text{m}$ 以下またはアスペクト比が10以上である柱状体の数よりも多いことを特徴とする多孔質材料（以下、「第一の発明」ということがある）。

【0007】

[2] 骨材としての炭化珪素粒子が、窒化珪素を結合材として、前記炭化珪素粒子相互間に細孔を保持した状態で結合してなる多孔質材料であって、前記細孔の比表面積が $1\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする多孔質材料（以下、「第二の発明」ということがある）。

【0008】

[3] 前記細孔の開気孔率が40～75%である[1]又は[2]に記載の多孔質材料。

【0009】

[4] 前記細孔の平均細孔径が $5\sim 50\mu\text{m}$ である[1]～[3]のいずれかに記載の多孔質材料。

【0010】

[5] 耐熱温度が $1200^\circ\text{C}$ 以上である[1]～[4]のいずれかに記載の多孔質材料。

【0011】

[6] ガス透過係数が $1\mu\text{m}^2$ 以上である[1]～[5]のいずれかに記載の

多孔質材料。

【0012】

[7] [1] ~ [6] のいずれかに記載の多孔質材料の製造方法であって、少なくとも珪素、炭化珪素及び造孔剤を混合し、酸素分圧が10Pa以下となるような、不活性ガス雰囲気下又は減圧雰囲気下、1400~1500℃で焼成して珪素-炭化珪素多孔体を作製し、得られた前記珪素-炭化珪素多孔体を窒素雰囲気下で1200~1800℃で窒化及び焼成することを特徴とする多孔質材料の製造方法。

【0013】

[8] 前記珪素-炭化珪素多孔体を作製した後、室温まで降温することなく1200℃以上の温度を維持しながら窒素雰囲気へ切り換えて、前記窒化珪素-炭化珪素多孔体を前記窒素雰囲気下で1200~1800℃で窒化及び焼成する [7] に記載の多孔質材料の製造方法。

【0014】

[9] [1] ~ [6] のいずれかに記載の多孔質材料から構成されたハニカム構造体。

【0015】 このように、第一の発明によると、多孔質材料が、骨材としての炭化珪素粒子を、窒化珪素を結合材として、結合されているので、耐熱性に優れた多孔質材料となる。そして、多孔質材料の細孔内の窒化珪素表面に、太さが2μmより大きく且つアスペクト比が10より小さい窒化珪素柱状体の数が、太さが2μm以下またはアスペクト比が10以上である窒化珪素柱状体の数よりも多い（窒化珪素柱状体が全く存在しないか、又は、存在したとしても、太さが2μm以下またはアスペクト比が10以上のものが少ない）ため、細孔の一部が窒化珪素ウィスカーによって塞がれることがないので、ガス透過性に優れた多孔質材料となる。また、第二の発明によると、多孔質材料が、骨材としての炭化珪素粒子を、窒化珪素を結合材として、結合されているので、耐熱性に優れた多孔質材料となる。そして、細孔の比表面積が1m<sup>2</sup>/g以下であるため、細孔内の表面形状の複雑性が抑制され（凹凸やウィスカー等が少ない状態となっている）、ガス透過に対する抵抗を低減できることからガス透過性に優れた多孔質材料となる。

## 【0016】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態を図面を参照しながら具体的に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

【0017】 まず、第一の発明について説明する。図1は、本発明の多孔質材料の一の実施の形態を示す、一部を拡大した断面図である。

【0018】 図1より、本実施の形態の多孔質材料1は、骨材としての炭化珪素粒子(SiC)2が、窒化珪素(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)3を結合材として、炭化珪素粒子2相互間に細孔5を保持した状態で結合してなるものである。そして、図1に示すように、細孔5内の窒化珪素3の表面には、太さが2μmより小さく且つアスペクト比が10より大きい窒化珪素柱状体(以下、窒化珪素ウィスカーということがある)が、全く存在しないことが特に好ましい。このように、細孔5の中に窒化珪素ウィスカーが全く存在せず、不可避免的に存在するとしても、太さが2μmより大きく且つアスペクト比が10より小さい窒化珪素柱状体の数が、太さが2μm以下またはアスペクト比が10以上である窒化珪素柱状体の数よりも多いため、細孔の一部が窒化珪素ウィスカーによって塞がれることがないので、ガス透過性に優れた多孔質材料となる。つまり、本実施の形態の多孔質材料は、ガス透過性という観点からは、上記窒化珪素ウィスカーが実質的に存在しないということができる。そして、この特徴は、上記窒化珪素柱状体が全く存在しないときに最も顕著に現れる。そして、多孔質材料1が、骨材としての炭化珪素粒子2を、窒化珪素3を結合材として、結合しているので、耐熱性に優れた多孔質材料1となる。

【0019】 窒化珪素柱状体の太さとは、多孔質材料の破断面又は表面の倍率5000倍のSEM写真において、窒化珪素柱状体の長辺方向に対して垂直な方向の長さをいう。そして、この長さを測定する場合には、長辺方向に等間隔に4点測定し、その平均値を、一つの窒化珪素柱状体の太さとする。窒化珪素柱状体のアスペクト比とは、多孔質材料の破断面又は表面の倍率5000倍のSEM写



真において、窒化珪素柱状体の長辺方向の長さを上記窒化珪素柱状体の太さで除した値である。窒化珪素柱状体の「長さ」とは、窒化珪素 3 の細孔 5 を形成している面に接続している窒化珪素柱状体の一方の端部から他方の端部までの長さをいう。また、枝分かれしている場合の長さは、窒化珪素 3 の細孔 5 を形成している面に接続している窒化珪素柱状体の一方の端部から、枝分かれした各他方の端部までの長さをいう。また、窒化珪素柱状体の形状は、上記断面が円形、楕円形、長円形、三角形等の多角形、これらが変形した形状、その他不定形のいずれの形状もあり得る。

【0020】 本実施の形態の多孔質材料の開気孔率は、40～75%であることが好ましく、50～75%であることがさらに好ましく、55～75%であることが特に好ましい。40%より小さいと、多孔質材料の圧力損失が大きくなり、ガス透過係数が低下することがあり、75%より大きいと、多孔質材料の強度が低下することがある。

【0021】 本実施の形態の多孔質材料の平均細孔径は5～50  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、10～40  $\mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、15～30  $\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。5  $\mu\text{m}$ より小さいと、多孔質材料の圧力損失が大きくなり、ガス透過係数が低下することがあり、50  $\mu\text{m}$ より大きいと、多孔質材料の強度が低下することがある。

【0022】 本実施の形態の多孔質材料のガス透過係数は、1  $\mu\text{m}^2$ 以上であることが好ましい。1  $\mu\text{m}^2$ より小さいと、例えば、DPFとして使用した場合には、ガスが透過し難いことになるため、負荷の大きなシステムとなることがある。

【0023】 本実施の形態の多孔質材料の耐熱温度は、1200℃以上であることが好ましい。1200℃より小さいと、使用条件によっては耐熱性に問題が生じることがある。耐熱温度とは、その微構造および特性に変化をきたさない温度であり、具体的には、大気中のような酸素分圧の高い状態で24時間の処理後に酸化による質量増加が5質量%を超えないことで判断した。

【0024】 本実施の形態の多孔質材料は、細孔の比表面積が1  $\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、0.2～0.9  $\text{m}^2/\text{g}$ が更に好ましく、0.3～0.

$9\text{ m}^2/\text{g}$ が更に好ましく、 $0.3\sim 0.5\text{ m}^2/\text{g}$ が特に好ましく、 $0.3\sim 0.4\text{ m}^2/\text{g}$ が最も好ましい。 $1\text{ m}^2/\text{g}$ より大きいと、細孔内の表面形状の複雑性が増し、ガス流路の屈曲、拡流、縮流部が増大するなどしてガス透過性が損なわれることがある。

【0025】 本実施の形態の多孔質材料から構成される本発明のハニカム構造体の一の実施の形態は、本実施の形態の多孔質材料からなる隔壁により、区画形成された、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム構造体である。

【0026】 本実施の形態のハニカム構造体は、その隔壁が本実施の形態の多孔質材料からなるため、耐熱性及びガス透過率ガス透過係数に優れたハニカム構造体である。

【0027】 本実施の形態のハニカム構造体は、セルの断面形状、セルの断面の径、セル密度、隔壁厚さ等は、特に限定されるものではなく、用途に応じて適宜決定することができる。

【0028】 次に、第二の発明の多孔質材料の一の実施の形態について説明する。本実施の形態の多孔質材料1は、第一の発明の多孔質材料と同様に、図1に示すように、骨材としての炭化珪素粒子(SiC)2が、窒化珪素(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)3を結合材として、炭化珪素粒子2相互間に細孔5を保持した状態で結合してなるものである。そして、本実施の形態の多孔質材料1は、多孔質材料1の細孔5の比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積は、 $0.2\sim 0.9\text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $0.3\sim 0.9\text{ m}^2/\text{g}$ が更に好ましく、 $0.3\sim 0.5\text{ m}^2/\text{g}$ が特に好ましく、 $0.3\sim 0.4\text{ m}^2/\text{g}$ が最も好ましい。 $1\text{ m}^2/\text{g}$ より大きいと、細孔内の表面形状の複雑性が増し、ガス流路の屈曲、拡流、縮流部が増大するなどしてガス透過性が著しく損なわれる。

【0029】 ここで、比表面積とは、単位質量当りの表面積を表し、例えば、ガスの物理吸着によりB. E. T理論を用いて、試料表面に吸着されたガスの単分子層でサンプル表面を覆うのに必要な分子数(N)を求め、この吸着分子数(N)に吸着ガスの分子断面積をかけることにより、試料の表面積を導出し、この試料の表面積を試料の質量で割ることにより求まる値をいう。

【0030】 本実施の形態の多孔質材料の、細孔の開気孔率、細孔の平均細孔

径、耐熱温度、及びガス透過係数は、上述した第一の発明の多孔質材料の場合と同様の条件とすることが好ましい。この場合、上述した第一の発明の多孔質材料の場合と同様の効果を得ることができる。

【0031】 また、本実施の形態の多孔質材料から構成される本発明のハニカム構造体の他の実施の形態は、上述した第一の発明の多孔質材料から構成されるハニカム構造体と同様の構成とすることができ、それにより同様の効果を得ることができる。

【0032】 上述した、第一の発明の多孔質材料及び第二の発明の多孔質材料の製造方法の一の実施の形態を以下に説明する。

【0033】 珪素、炭化珪素及び適宜造孔剤を混合して、未焼成原料を作製する。珪素、炭化珪素の添加量は、両者の合計に対して、10～40%、60～90%が好ましい。造孔剤の添加量は、珪素と炭化珪素の合計に対して5～40%が好ましい。未焼成原料には、2族A、3族A、ランタノイド元素を含む3族B及び4族Bからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する化合物が添加されることが好ましい。この化合物は、未焼成原料全体に対して0.1～10質量%含有されることが好ましい。また、上記未焼成原料を成形する場合には、必要に応じて、例えば、有機バインダー、界面活性剤、水等の成形助剤を添加してもよい。

【0034】 珪素としては、平均粒径1～20  $\mu\text{m}$ の金属珪素粉末を使用することが好ましい。炭化珪素としては、平均粒径10～50  $\mu\text{m}$ の炭化珪素粉末を使用することが好ましい。

【0035】 上記、2族A、3族A、ランタノイド元素を含む3族B及び4族Bの元素は、通常、酸化物の状態で添加されるが、炭酸塩、弗化物、窒化物、炭化物等の状態で添加されてもよい。そして、酸化物の具体例としては、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 等を挙げることができる。これらの炭酸塩、硝酸塩、弗化物、窒化物であってもよい。

【0036】 造孔材としては、澱粉、セルロース、発泡樹脂等の有機物を使用することができる。

【0037】 次に、得られた未焼成原料（未焼成原料を混練して成形用の坏土を作製し、その坏土を押出成形等により所定の形状に成形した成形体でもよい）を、酸素分圧が10Pa以下となるような不活性ガスあるいは減圧雰囲気下で焼成して珪素-炭化珪素多孔体（珪素-炭化珪素多孔質材料）を作製する。ここで、珪素-炭化珪素多孔質材料とは、骨材としての炭化珪素粒子が珪素を結合材として炭化珪素粒子相互間に細孔を保持した状態で結合してなる多孔質材料のことである。ここでの焼成温度は1400～1500℃が好ましい。不活性ガスとしては、アルゴンガスが好ましい。

【0038】 得られた珪素-炭化珪素多孔体を、上記1400～1500℃の焼成温度から降温（冷却）することなく1200℃以上の温度を維持しながら窒素雰囲気に切り換えて、窒素雰囲気下、1200～1800℃で窒化及び焼成することにより、窒化珪素-炭化珪素多孔質材料である本実施の形態の多孔質材料を得ることができる。窒化反応においては、珪素-炭化珪素多孔体中の珪素が窒化される。このように、珪素-炭化珪素多孔体を焼成により作製した後に、室温まで降温（冷却）せずに窒化、焼成すると、焼成時間を短縮し、製造コストを低減することができる。このように、珪素-炭化珪素多孔体を焼成により作製した後には、室温まで降温しないことが好ましいが、一度室温まで降温し、改めて昇温した後に窒化、焼成を行ってもよい。

【0039】 上述の窒化を行うときに、窒化珪素柱状体が生成する場合がある。このような窒化珪素柱状体の生成機構は、金属珪素表面の酸化物がSiOガスとして蒸発し、窒素ガスと反応し、柱状の窒化珪素として析出して成長するものであると考えられる。

【0040】 ここで窒化珪素-炭化珪素多孔質材料とは、骨材としての炭化珪素粒子が窒化珪素を結合材として炭化珪素粒子相互間に細孔を保持した状態で結合してなる多孔質材料のことである。

【0041】 このように、1200～1800℃で窒化及び焼成したため、一度生成した窒化珪素柱状体が溶解して再度大きな結晶として成長するため、窒化珪素柱状体が減少し、又はなくなり、細孔内の窒化珪素表面に、太さが2μmより小さく且つアスペクト比が10より大きい窒化珪素柱状体（窒化珪素ウィスカ

一) が、存在しないか、又は不可避免的に存在するとしても、太さが  $2\ \mu\text{m}$  より大きく且つアスペクト比が 10 より小さい窒化珪素柱状体の数が、太さが  $2\ \mu\text{m}$  以下またはアスペクト比が 10 以上である窒化珪素柱状体の数よりも多く存在する多孔質材料となる。また、これにより、細孔の比表面積を  $1\text{m}^2/\text{g}$  以下とすることができる。焼成温度が  $1800^\circ\text{C}$  より高い場合には、窒素雰囲気下（窒素 100%）、常圧（大気圧）で焼成を行うと、窒化珪素の分解が始まるため、分解が生じないように加圧焼成が必要となる。そのため、 $1800^\circ\text{C}$  より高い温度で焼成すると、設備コストが高くなるという問題がある。また、焼成温度が  $1200^\circ\text{C}$  より低い場合は、窒化珪素の生成が不十分であり、珪素部分が多く残留する。また、多孔質材料の一部が窒化珪素で覆われずに珪素が露出している可能性もある。そのため、多孔質材料の耐熱性が低下する。

【0042】 また、上述の、未焼成原料に添加する 2 族 A、3 族 A、ランタノイド元素を含む 3 族 B 及び 4 族 B からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含有する化合物は、高温で液相を形成することが可能な助剤としての機能を発揮するものである。そのため、未焼成原料に、この助剤としての化合物を添加して珪素の  $1200\sim 1800^\circ\text{C}$  での窒化及び焼成を行うと、珪素の窒化により生成した窒化珪素柱状体が、 $1200\sim 1800^\circ\text{C}$  の高温で上記助剤としての化合物と共に加熱処理されることになるため、高温に曝された助剤としての化合物が液相を形成し、その液相中に、窒化珪素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) の柱状の粒子が溶解し、窒化珪素柱状体がなくなり、大きな柱状の粒子として析出する。このようにして、大きな  $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$  柱状粒子で主に構成された窒化珪素を有する、窒化珪素-炭化珪素多孔質材料である本実施の形態の多孔質材料を得ることができる。

【0043】 上記、助剤としての化合物の添加量が 10 質量%を超えると、高温での特性、例えば、耐酸化性が低下することがある。また、助剤の種類によっては、熱膨張率も高くなることがある。0.1 質量%未満であると、助剤としての機能を十分に発揮することができないことがある。

【0044】 上述した、珪素-炭化珪素多孔質材料の珪素を窒化する場合には、珪素の窒化率（金属珪素が窒化珪素に反応した割合を示し、金属珪素と窒化珪素の X 線回折強度比から算出される値である）が 90%以上であることが好まし

い。珪素の窒化率が90%未満であると、熱膨張率が高くなり、また、金属珪素が多く残存すると、高温強度特性も低下することがある。

【0045】 また、珪素-炭化珪素多孔質材料の珪素を窒化したため、珪素により炭化珪素が強固に結合されている状態のまま、珪素を窒化珪素とすることができ、高強度を維持することができる。

【0046】 上述した、未焼成原料を混合及び混練して成形用の坯土を作製し、その坯土を押出成形等により所定の形状に成形した成形体を作製する場合に、ハニカム構造の成形体を作製して、上述の焼成、窒化及び高温による焼成を行うことにより、上述した本発明のハニカム構造体を得ることができる。

【0047】

【実施例】 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0048】

(実施例1)

平均粒径が $47\mu\text{m}$ の炭化珪素(SiC)80質量%、平均粒径が $5\mu\text{m}$ の金属珪素(Si)粉末20質量%の合計に対し外比として、助剤としての化合物(以下、「助剤」ということがある)である炭酸ストロンチウム1質量%、造孔材である澱粉10質量%、バインダーであるメチルセルロース8質量%、界面活性剤1質量%、そして水を19質量%それぞれ添加、混合して焼成前の原料を作製し、それを混練機にて混練し、押出成形によりハニカム構造の成形体を作製した(上記、各比率(質量%)は焼成前の原料全体の質量に対する比率を示す)。得られたハニカム構造の成形体を大気中で $500^{\circ}\text{C}$ に保持し、バインダーを除去した。その後、 $1.3\text{Pa}$ 、アルゴン雰囲気中、 $1450^{\circ}\text{C}$ で2時間焼成して(成形体の窒化前焼成)、ハニカム構造の珪素-炭化珪素多孔体を得た。珪素-炭化珪素多孔体を作製した後に、室温まで降温(冷却)し、室温で窒素雰囲気中に切り換えた。そして、改めて $1450^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、得られたハニカム構造の珪素-炭化珪素多孔体を、常圧(大気圧)、窒素雰囲気中で $1450^{\circ}\text{C}$ で4時間保持し、窒化処理を施した後に、 $1750^{\circ}\text{C}$ で4時間保持し(窒化時焼成条件)焼結体(ハニカムセラミックス構造体)を得た(作製条件を表1に示す)。ここで、表1

において、「窒化前及び窒化の同一回焼成区分」とは、上記、珪素-炭化珪素多孔体を作製した後に、室温まで降温した後に窒化する（別焼成）か、降温せずに窒化する（同一焼成）かを区別することをいう。つまり、同一（回）焼成とは、珪素-炭化珪素多孔体を作製するときの焼成と、得られた珪素-炭化珪素多孔体を窒化するときの焼成とを、間に降温（冷却）工程を介さずに連続的に行うことをいい、別焼成とは、上記降温（冷却）工程を介して2回に分けて焼成することをいう。また、表1において、「（雰囲気切換え温度）」とは、上記珪素-炭化珪素多孔体を作製した後、窒化するとき、雰囲気を窒素雰囲気に切換えるが、そのときの温度をいう。得られた焼結体から $4 \times 3 \times 40$  mm及び $\phi 10 \times 3$  mm等の試験片を切出し、下記の評価項目の測定を行った。測定結果を表2に示す。

#### 【0049】

（評価項目）

開気孔率：水中重量法で測定した。

#### 【0050】

平均細孔径：水銀を用いるポロシメーターで測定した。

#### 【0051】

四点曲げ強度： $4 \times 3 \times 40$  mmに試験片を切出し、JIS R 1601に準拠して測定した。

#### 【0052】

窒化珪素柱状体の「太さ」及び「アスペクト比」の比較（条件1）：下記のよう、窒化珪素柱状体の「太さ」及び「アスペクト比」を測定し、「太さが $2 \mu$  mより大きく且つアスペクト比が10より小さい窒化珪素柱状体の数（仮にAとする）」と、「太さが $2 \mu$  m以下またはアスペクト比が10以上である窒化珪素柱状体の数（仮にBとする）」とを比較し、AがBより多い場合は、「適合」とし、AがBより少ない場合は、「不適合」とした。

窒化珪素柱状体の太さ（柱状体太さ）；多孔質材料の破断面又は表面の倍率5000倍のSEM写真において、窒化珪素柱状体の長辺方向に対して垂直な方向の長さとした。そして、この長さを、長辺方向に等間隔に4点測定し、その平均

値を、一つの窒化珪素柱状体の太さとした。

窒化珪素柱状体のアスペクト比（柱状体アスペクト比）；多孔質材料の破断面又は表面の倍率5000倍のSEM写真において、窒化珪素柱状体の長辺方向の長さを上記窒化珪素柱状体の太さで除した値とした。

【0053】

比表面積：定容法によるガス吸着法により測定した。

【0054】

大気中1200℃24時間処理後質量変化（1200℃-24h処理）：多孔質材料を、大気中、1200℃で24時間保持したときの質量変化を測定した（1200℃で24時間保持する処理を行う前の質量から処理後の質量を引き、前の質量で除した値の100倍）。

【0055】

耐熱温度：大気中24時間処理後質量変化により5質量%を超えない上限の温度。

【0056】

ガス透過係数：Darcy則に基づき、気体の圧縮性を考慮して、次に示す測定、計算により求めた。各ハニカムセラミックス構造体から隔壁の一部を取出し、凹凸がなくなるように板状に加工したものを試料とし、2本の内径 $\phi 20\text{ mm}$ 円筒管の開口端を向かい合わせるようにして、この試料の平板部分をガス漏れないように2本の円筒管で挟み込んだ。2本の円筒管で試料を挟み込むときには、試料を挟む円筒管内径部分形状が試料を間に介して試料の両側で重なるようにし、2つの円筒管をそれぞれの中心軸がずれないように直線状に繋ぐようにした。挟み込んだ後、一方から大気を、流量を制御しながら透過させた。このとき、試料の上流、下流側の圧力をそれぞれ測定し、下記式（1）に基づいてガス透過係数を求めた。なお、下記式（1）中、 $K$ は、ガス透過係数（ $\mu\text{ m}^2$ ）、 $Q$ は、試料下流側で測定した透過ガス流量（ $\text{m}^3/\text{s}$ ）、 $T$ は、試料厚み（ $\text{m}$ ）、 $\mu$ は、透過ガス静粘性係数（ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）、 $D$ は、試料ガス透過部分直径（ $\text{m}$ ）、 $P_1$ は、上流側ガス圧力（ $\text{Pa}$ ）を、 $P_2$ は、下流側ガス圧力（ $\text{Pa}$ ）それぞれ示す。



【0057】

【数1】

$$K = \frac{8 \cdot \mu \cdot T \cdot Q \cdot P_2}{\pi \cdot D^2 \cdot (P_1^2 - P_2^2)} \times 10^{12} \quad \dots (1)$$

【0058】

(実施例2)

実施例1において、「ハニカム構造の珪素-炭化珪素多孔体を得た」後に、降温することなく、温度を1400℃に維持した状態で窒素雰囲気切换到切り換えた。その後、常圧（大気圧）、窒素雰囲気中で1450℃で4時間保持し、窒化処理を施した後に、1750℃で4時間保持し（窒化時焼成条件）焼結体（ハニカムセラミックス構造体）を得た（作製条件を表1に示す）。その他の条件は、実施例1と同様にした。また、実施例1と同様にして、得られた焼結体から試験片を切出し、上記の評価項目の測定を行った。測定結果を表2に示す。

【0059】

(実施例3)

造孔材（実施例1においては、澱粉）を添加しなかった点以外は、実施例1と同様にして焼結体を作製し（作製条件を表1に示す）、試験片を切出した。実施例1と同様にして上記の評価項目の測定を行った。測定結果を表2に示す。

【0060】

(実施例4)

助剤（実施例1においては、炭酸ストロンチウム）を添加しなかった点以外は、実施例1と同様にして焼結体を作製し（作製条件を表1に示す）、試験片を切出した。実施例1と同様にして上記の評価項目の測定を行った。測定結果を表2に示す。

【0061】

(実施例5)

実施例1において、「1.3Pa、アルゴン雰囲気中、1450℃で2時間焼成して、ハニカム構造の珪素-炭化珪素多孔体を得た」ところを、「常圧（大気

圧)、アルゴン雰囲気(酸素分圧10Pa)中、1450℃で2時間焼成して、ハニカム構造の珪素-炭化珪素多孔体を得た」とした点以外は、実施例1と同様にして焼結体を作製し(作製条件を表1に示す)、試験片を切出した。実施例1と同様にして上記の評価項目の測定を行った。測定結果を表2に示す。

**【0062】**

(実施例6)

炭化珪素(SiC)の平均粒径を24 $\mu$ mとした点以外は、実施例1と同様にして焼結体を作製し(作製条件を表1に示す)、試験片を切出した。実施例1と同様にして上記の評価項目の測定を行った。測定結果を表2に示す。

**【0063】**

(実施例7)

造孔材である澱粉の添加量を30質量%とした点以外は、実施例1と同様にして焼結体を作製し(作製条件を表1に示す)、試験片を切出した。実施例1と同様にして上記の評価項目の測定を行った。測定結果を表2に示す。

**【0064】**

(実施例8)

造孔材の添加量を40質量%とした点以外は、実施例1と同様にして焼結体を作製し(作製条件を表1に示す)、試験片を切出した。実施例1と同様にして上記の評価項目の測定を行った。測定結果を表2に示す。

**【0065】**

(実施例9)

実施例1において、珪素と炭化珪素との質量比を30:70とし、珪素と炭化珪素との質量の合計の、上記焼成前の原料全体の質量に対する比率は実施例1と同一にし、助剤と珪素との添加量の比が、実施例1における助剤と珪素の添加量の比と同一になるように助剤を添加し、さらに造孔材を添加しない点以外は、実施例1と同様にして焼結体を作製し(作製条件を表1に示す)、試験片を切出した。実施例1と同様にして、上記の評価項目の測定を行った。測定結果を表2に示す。

**【0066】**

## (実施例 10)

炭化珪素 (SiC) の平均粒径を  $68\mu\text{m}$  とした点以外は、実施例 1 と同様にして焼結体を作製し (作製条件を表 1 に示す)、試験片を切出した。実施例 1 と同様にして上記の評価項目の測定を行った。測定結果を表 2 に示す。

## 【0067】

## (実施例 11)

炭化珪素 (SiC) の平均粒径を  $12\mu\text{m}$  とした点以外は、実施例 7 と同様にして焼結体を作製し (作製条件を表 1 に示す)、試験片を切出した。実施例 1 と同様にして上記の評価項目の測定を行った。測定結果を表 2 に示す。

## 【0068】

## (実施例 12)

助剤 (実施例 1 においては、炭酸ストロンチウム) の添加量を 3 質量% とし、実施例 1 において、「ハニカム構造の珪素-炭化珪素多孔体を、常圧 (大気圧)、窒素雰囲気中で  $1450^{\circ}\text{C}$  で 4 時間保持し、更に  $1750^{\circ}\text{C}$  で 4 時間保持」した「窒化時焼成条件」を、「ハニカム構造の珪素-炭化珪素多孔体を、常圧 (大気圧)、窒素雰囲気中で  $1200^{\circ}\text{C}$  で 12 時間保持」することとした。その他の条件は、実施例 1 と同様にした。また、実施例 1 と同様にして、得られた焼結体から試験片を切出し、上記の評価項目の測定を行った。測定結果を表 2 に示す。

## 【0069】

## (比較例 1)

実施例 1 において、ハニカム構造の成形体を押出成形により作製し、大気中で  $500^{\circ}\text{C}$  に保持してバインダーを除去した後に、常圧 (大気圧)、窒素雰囲気中で  $1450^{\circ}\text{C}$  で 4 時間保持し、窒化処理を施した後に、 $1750^{\circ}\text{C}$  で 4 時間保持した。得られた、窒化処理を施したハニカム構造の成形体は、焼結されておらず、触れると崩壊するため、試験片を切出すことができなかった (作製条件を表 1 に示す)。そのため、上記評価項目の測定はできなかった。

## 【0070】

## (比較例 2)

実施例 1 の「成形体の窒化前焼成」において、常圧 (大気圧)、アルゴン雰囲気

気（酸素分圧 100 Pa）中、1450℃で2時間焼成して、ハニカム構造の珪素-炭化珪素多孔体を得た。それ以外は、実施例1と同様にして焼結体を作製し（作製条件を表1に示す）、試験片を切出した。実施例1と同様にして、上記の評価項目の測定を行った。測定結果を表2に示す。

**【0071】**

（比較例3）

実施例1において炭化珪素（SiC）の平均粒径を24 μmとし、実施例1の「成形体の窒化前焼成」において、常圧（大気圧）、アルゴン雰囲気（酸素分圧 100 Pa）中、1450℃で2時間焼成して、ハニカム構造の珪素-炭化珪素多孔体を得た。それ以外は、実施例1と同様にして焼結体を作製し（作製条件を表1に示す）、試験片を切出した。実施例1と同様にして、上記の評価項目の測定を行った。測定結果を表2に示す。

**【0072】**

（比較例4）

助剤（実施例1においては、炭酸ストロンチウム）の添加量を3質量%とし、実施例1において、「ハニカム構造の珪素-炭化珪素多孔体を、常圧（大気圧）、窒素雰囲気中で1450℃で4時間保持し、更に1750℃で4時間保持」した「窒化時焼成条件」を、「ハニカム構造の珪素-炭化珪素多孔体を、常圧（大気圧）、窒素雰囲気中で1100℃で12時間保持」することとした。その他の条件は、実施例1と同様にした。また、実施例1と同様にして、得られた焼結体から試験片を切出し、上記の評価項目の測定を行った。測定結果を表2に示す。

**【0073】**

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	
助剤[SiCO <sub>2</sub> ] (質量%)	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	3	
造孔材																	
[炭粉] (質量%)	10	10	0	10	10	10	30	40	0	10	30	10	10	10	10	10	
成形体の 窒化前焼成の 有・無 焼成条件	有 1.3Pa Ar雰囲気 1450℃ 2h	有 1.3Pa Ar雰囲気 1450℃ 2h	有 1.3Pa Ar雰囲気 1450℃ 2h	有 1.3Pa Ar雰囲気 1450℃ 2h	有 常圧 Ar(酸素分圧 10Pa) 1450℃ 2h	有 1.3Pa Ar雰囲気 1450℃ 2h	有 1.3Pa Ar雰囲気 1450℃ 2h	有 1.3Pa Ar雰囲気 1450℃ 2h	有 1.3Pa Ar雰囲気 1450℃ 2h	有 1.3Pa Ar雰囲気 1450℃ 2h	有 1.3Pa Ar雰囲気 1450℃ 2h	有 1.3Pa Ar雰囲気 1450℃ 2h	無	有 常圧 Ar(酸素分圧 100Pa) 1450℃ 2h	有 常圧 Ar(酸素分圧 100Pa) 1450℃ 2h	有 常圧 Ar(酸素分圧 100Pa) 1450℃ 2h	有 1.3Pa Ar雰囲気 1450℃ 2h
窒化時 焼成条件	常圧N <sub>2</sub> 雰囲気 下 1450℃ 4h後 1750℃ 4h	常圧N <sub>2</sub> 雰囲気 下 1450℃ 4h後 1750℃ 4h	常圧N <sub>2</sub> 雰囲気 下 1450℃ 4h後 1750℃ 4h	常圧N <sub>2</sub> 雰囲気 下 1450℃ 4h後 1750℃ 4h	常圧N <sub>2</sub> 雰囲気 下 1450℃ 4h後 1750℃ 4h	常圧N <sub>2</sub> 雰囲気 下 1450℃ 4h後 1750℃ 4h	常圧N <sub>2</sub> 雰囲気 下 1450℃ 4h後 1750℃ 4h	常圧N <sub>2</sub> 雰囲気 下 1450℃ 4h後 1750℃ 4h	常圧N <sub>2</sub> 雰囲気 下 1450℃ 4h後 1750℃ 4h	常圧N <sub>2</sub> 雰囲気 下 1450℃ 4h後 1750℃ 4h	常圧N <sub>2</sub> 雰囲気 下 1450℃ 4h後 1750℃ 4h	常圧N <sub>2</sub> 雰囲気 下 1200℃ 12h	常圧N <sub>2</sub> 雰囲気 下 1450℃ 4h後 1750℃ 4h	常圧N <sub>2</sub> 雰囲気 下 1450℃ 4h後 1750℃ 4h	常圧N <sub>2</sub> 雰囲気 下 1450℃ 4h後 1750℃ 4h	常圧N <sub>2</sub> 雰囲気 下 1100℃ 12h	
窒化前及び 窒化の同一回 焼成区別 (雰囲気気切換 え温度)	別焼成 (室温)	同一焼 成 (1400℃)	別焼成 (室温)	別焼成 (室温)	別焼成 (室温)	別焼成 (室温)	別焼成 (室温)	別焼成 (室温)	別焼成 (室温)	別焼成 (室温)	別焼成 (室温)	別焼成 (室温)	焼成せ ず 触れる と崩壊	別焼成 (室温)	別焼成 (室温)	別焼成 (室温)	別焼成 (室温)

【 0 0 7 4 】

【表2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
開気孔率 (%)	60	60	47	61	59	60	75	78	34	60	75	60	焼結せ ず 触れる と崩壊	60	60	60
平均細孔径 ( $\mu\text{m}$ )	27	26	11	24	26	8	10	32	3	53	3	22		8	5	25
比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.5	0.4	0.4	0.3	0.4	0.9	0.4		3.1	1.2	0.3
四点曲げ強度 (MPa)	16	16	27	15	14	8	10	1	53	2	21	18		11	21	14
拡入透過係数 ( $\mu\text{m}^2$ )	2.0	1.9	1.0	2.1	1.9	1.2	1.9	18	0.1	15	0.2	1.5		0.1	0.1	2.0
条件1	適合	適合	適合	適合	適合	適合	適合	適合	適合	適合	適合	適合		不適合	適合	適合
1200℃-24h 処理 (質量%)	4.4	4.4	2.6	4.4	4.3	4.5	5.0	5.0	2.4	5.0	5.5	4.5		6.2	6.1	6.5
耐熱温度 (℃)	1300	1300	1400	1300	1300	1300	1200	1100	1400	1200	1150	1300		1100	1100	1100

【0075】 表2より、実施例1～12の本発明の多孔質材料は、所定の大きさの窒化珪素柱状体の発生量が少なく、細孔の比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるため、耐熱性及びガス透過性に優れた多孔質材料であることがわかる。そして、開気孔率を40～75%とすることにより、より強度及びガス透過性に優れた多孔質材料となることがわかる。さらに平均細孔径を $5\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ とすることにより、より強度及びガス透過性に優れた多孔質材料となることがわかる。また、比較例4の多孔質材料は、「 $1200^\circ\text{C}-24\text{ h}$ 処理」における質量変化量が大きくなり、耐熱性に劣る。これは、窒化時焼成条件が $1100^\circ\text{C}$ と低温であるため、窒化珪素の生成が不十分であり、珪素部分が多く残留するからである。また、一部窒化珪素で覆われずに炭化珪素が露出している可能性もある。

【0076】

【発明の効果】 上述したように、多孔質材料が、骨材としての炭化珪素粒子を、窒化珪素を結合材として、結合されているので、耐熱性に優れた多孔質材料となる。そして、多孔質材料の細孔内の窒化珪素表面に窒化珪素柱状体（窒化珪素ウィスカー）が不可避免的に存在するとしても、太さが $2\text{ }\mu\text{m}$ より大きく且つアスペクト比が10より小さい窒化珪素柱状体の数が、太さが $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下またはアスペクト比が10以上である窒化珪素柱状体の数よりも多く存在するため、細孔の一部が窒化珪素ウィスカーによって塞がれることがないので、ガス透過性に優れた多孔質材料となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の多孔質材料の一の実施の形態を示す、一部を拡大した断面図である。

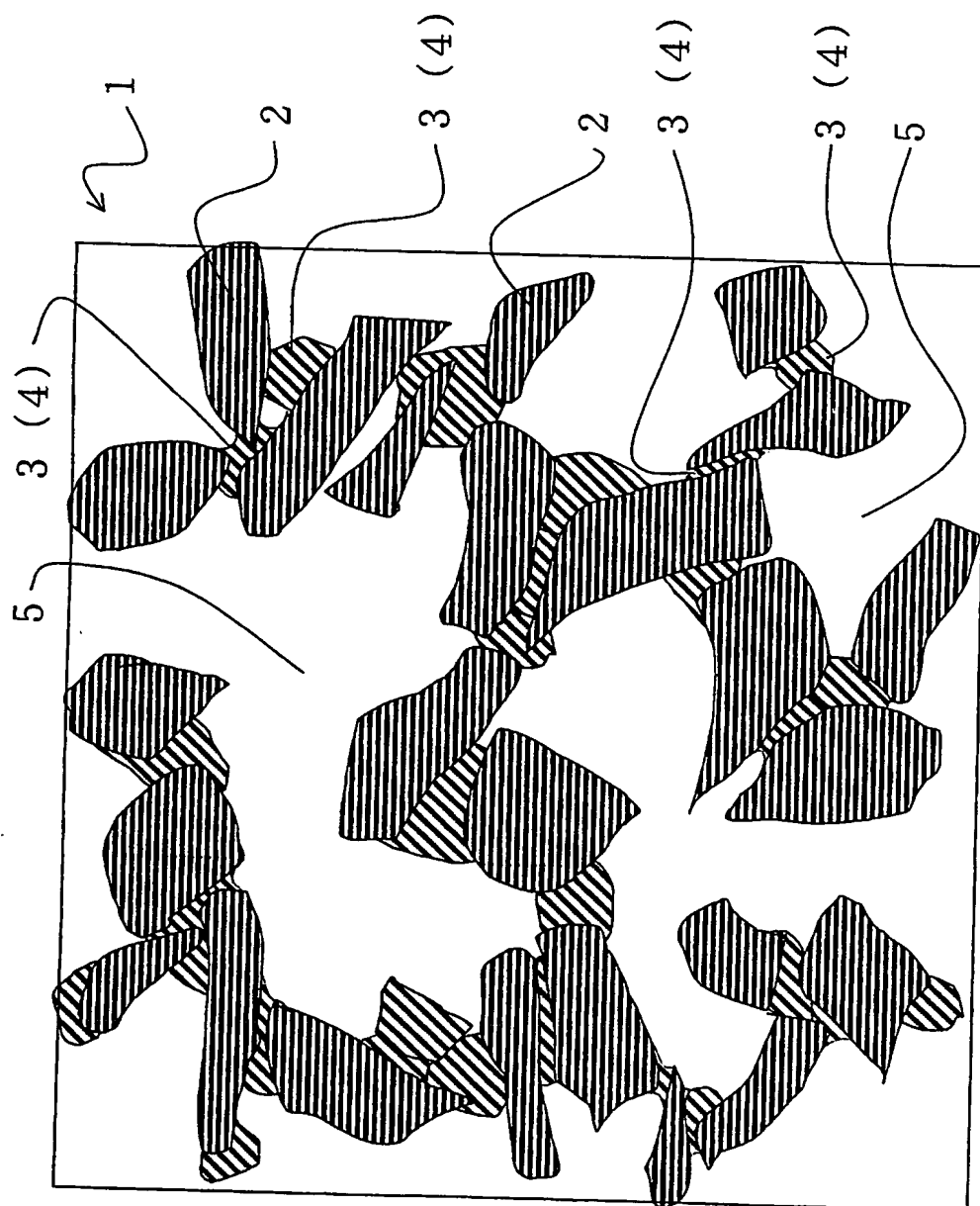
【符号の説明】

1…多孔質材料、2…炭化珪素粒子、3…窒化珪素、4…珪素、5…細孔。



【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性及びガス透過性に優れた多孔質材料及びその製造方法、並びにハニカム構造体を提供する。

【解決手段】 骨材としての炭化珪素粒子 2 が、窒化珪素 3 を結合材として、炭化珪素粒子 2 相互間に細孔 5 を保持した状態で結合してなる多孔質材料 1 であつて、細孔 5 内の窒化珪素 3 表面に窒化珪素柱状体（窒化珪素ウイスキー）が不可避免的に存在するとしても、太さが  $2\mu\text{m}$  より大きく且つアスペクト比が 10 より小さい柱状体の数が、太さが  $2\mu\text{m}$  以下またはアスペクト比が 10 以上である柱状体の数よりも多いことを特徴とする多孔質材料 1。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 7 8 4 1 2

ページ : 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 0 6 4 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号

氏 名

日本碍子株式会社